

粉末焼結法を用いた酸化物共晶焼結体の作製とその機械的性質

著者	磯部 敏典
号	2677
発行年	2000
URL	http://hdl.handle.net/10097/7950

氏名	いそべ としのり
授与学位	磯 部 敏 典
学位授与年月日	博士（工学）
学位授与の根拠法規	平成 13 年 3 月 26 日
研究科、専攻の名称	学位規則第 4 状第 1 項
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料物性学専攻 粉末焼結法を用いた酸化物共晶焼結体の作製 とその機械的性質
指導教官	東北大学教授 平井敏雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 平井敏雄 東北大学教授 渡辺龍三 東北大学教授 島田昌彦

論文内容要旨

第 1 章 緒言

地球環境問題や省エネルギー問題の有効な解決策の 1 つとして、発電機システムなどに幅広く利用されているガスタービン動力システムのエネルギー変換効率の向上が叫ばれている。そのための最大の技術的課題は、ガスタービン使用温度の高温化である。現在では、使用温度が 1273～1323 K の単結晶 Ni 基超合金が用いられており、タービン入口温度 1673～1773 K を達成している。しかし、Ni 基超合金の融点が 1623～1673 K であることを考えると、今後これ以上の耐熱性の向上はあまり期待できない。そのため新しい高温構造用材料の開発が求められている。

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)や $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3$ (GAP)共晶セラミックスは、従来の酸化物焼結体にはない優れた高温強度と熱的安定性を有することから、新しい高温構造用材料として注目されている。しかし、これらの酸化物共晶セラミックスは、その製造法に一方凝固法が用いられているため、実用化の面で大きな問題を抱えている。そこで著者は、酸化物共晶セラミックスの新しい製造法として、一方凝固法より簡便であり、複合化やニアネットシェイプが可能な粉末焼結法の利用を考えた。

本論文では、アーク溶融法または高周波溶融法で得た酸化物共晶凝固材を粉砕して共晶粉末(EP; Eutectic Powder)化し、これを SPS(Spark Plasma Sintering)焼結法で焼結し、共晶焼結体(EC; Eutectic Composite)の作製を試みた。さらに、EC の組織観察および室温から 1673 K までの機械的性質を明らかにし、混合焼結体(Mixed Composite)と一方凝固法で作製された酸化物共晶セラミックスとの比較を行い、EC の高温構造材料への適応を検討した。

第 2 章 共晶凝固材の作製

本章では、高温構造用材料として注目されている $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系と $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態図中に存在する $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{YAlO}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)、 $\text{YAG} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 GdAlO_3 (GAP) - Al_2O_3 共晶組成の凝固材をアーク溶融法および高周波溶融法で作製し、それらの組織、機械的性質(硬度 H_v ・破壊靱性値 K_{IC})、熱的安定性の比較を行い、共晶粉末化に適した共晶系と溶融法の選択を行った。

アーク溶融法で作製した $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系共晶凝固材については、YAG - Al_2O_3 共晶凝固材が、ラメラ間隔 0.5～1 μm のほぼ均一な層状共晶組織になること、破壊靱性値($K_{IC} = 3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)と硬度($H_v = 19 \text{ GPa}$)が最も高いこと、1773 K×28.8 ks(大気中)の熱処理を行っても共晶組織に変化が生じないことから共晶粉末化に最も適した共晶系

であることを明らかにした。 $Gd_2O_3 - Al_2O_3$ 系については、 $GAP - Al_2O_3$ 共晶凝固材が、ラメラ間隔 $0.1 \sim 0.5 \mu m$ のほぼ均一な層状・中間共晶組織になること、破壊靱性値($K_{IC} = 3.0 MPam^{1/2}$)と硬度($Hv = 19 GPa$)が高いこと、 $1573 K \times 28.8 ks$ (大気中)の熱処理を行っても組織変化を起こさないことから共晶粉末化に最も適した共晶系であることを示した。

一方、高周波溶融法で上記の 2 つの共晶凝固材を作製すると、それぞれアーク溶融法より大きな共晶組織が得られ、単位体積あたりの粒界・界面・転位密度が低下するため熱的安定性が改善される反面、コロニー構造を含む不均一な共晶組織になるため共晶粉末化するには、より均一な共晶組織の凝固材を作製する必要があることを明らかにした。

第 3 章 $Y_3Al_5O_{12}(YAG) - Al_2O_3$ 共晶焼結体(YAEC)の作製と機械的性質

(アーク溶融法で作製した共晶粉末を使用した場合について)

本章では、アーク溶融法で作製した $YAG - Al_2O_3$ 共晶粉末(YAEP; $YAG - Al_2O_3$ Eutectic Powder)を SPS 焼結法で固化させた $YAG - Al_2O_3$ 共晶焼結体(YAEC; $YAG - Al_2O_3$ Eutectic Composite)の組織、焼結機構、機械的性質(硬度 Hv ・破壊靱性値 K_{IC} ・弾性率 E ・破断強度 σ (RT $\sim 1673K$))について調べ、以下のような知見を得た。

Fig. 1 は、粒径 $d = 64 \sim 124 \mu m$ の YAEP を焼結した YAEC の SEM 像である。比較のために Al_2O_3 と Y_2O_3 を $YAG - Al_2O_3$ 共晶組成に混合後、直ちに SPS 焼結した混合焼結体(Mixed Composite)とアーク溶融法で作製した共晶凝固材の SEM 像も示した。YAEC の組織は、凝固組織をほぼ維持した組織(以後、S 組織)と、それを取り囲むように存在する主に等軸状粒子からなる組織(以後、L 組織)で構成されており、従来の混合焼結体の組織と全く異なっていた。また、S 組織のサイズが、焼結に使用した YAEP の粒径にほぼ等しくなることを示した。さらに、L 組織の生成量が、YAEP をグラファイト型に充填した際の気孔率に比例することを明らかにした。

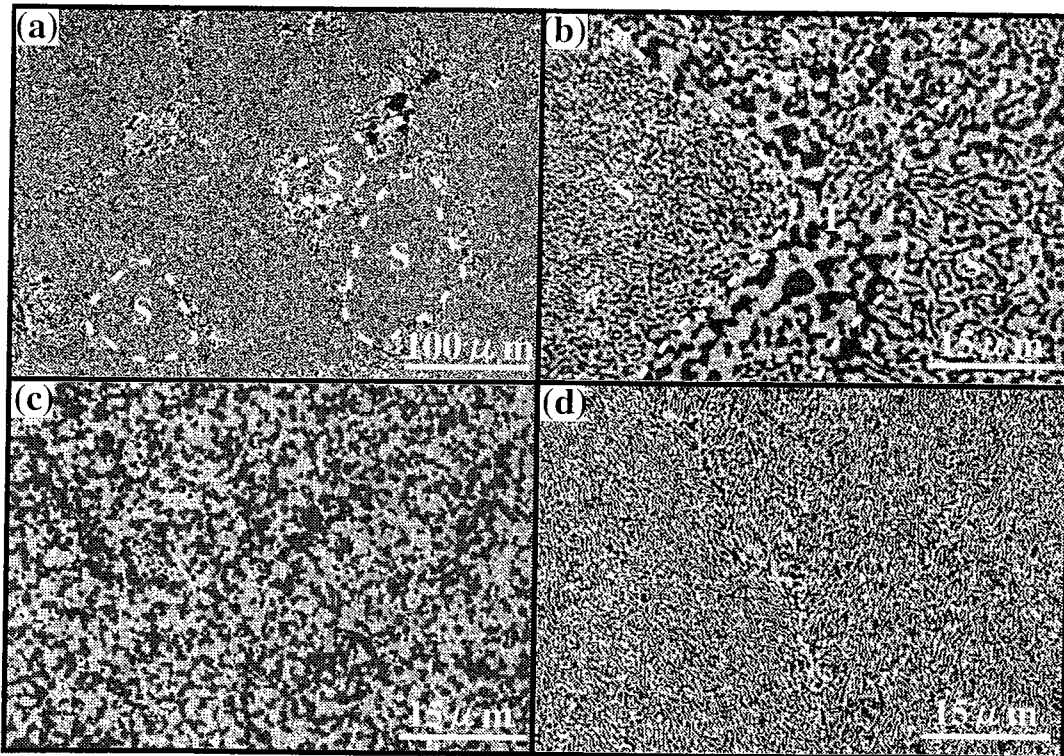


Fig. 1 SEM images of $YAG - Al_2O_3$ eutectic composite and mixed composite (Eutectic powder ($d = 64 - 124 \mu m$, $T_s = 1963 K$, $t_s = 0.3 ks$)). (a) eutectic composite (low magnification), (b) eutectic composite (high magnification), (c) mixed composite, (d) eutectic composite prepared by arc discharge method.

YAEC の焼結機構に関しては、焼結中の加圧力と L 組織の形成が重要であることを示した。また、L 組織が、YAEP 間の界面反応により生じることを明らかにした。さらに、L 組織の形成には、(1)YAEP 表面の曲率と加圧

力に起因した粒成長の駆動力の差、(2)YAEP 接点に生じる高圧力による共晶組織の再結晶などが関係していると考察した。

室温における YAEC の硬度・破壊靱性値・弾性率・相対密度(ρ)は、YAEP 粒径や焼結条件を変化させても混合焼結体のそれとほぼ等しくなる ($H_v = 18 \text{ GPa}$, $K_{IC} = 3.0 \text{ MPam}^{1/2}$, $E = 330 \text{ GPa}$, $\rho = 99.5 \%$ 以上)ことを示した。これに対して、YAEC の破壊強度は、大きな粒径の YAEP($d = 44 \sim 64 \mu\text{m}$, $d = 64 \sim 124 \mu\text{m}$)を短時間焼結(1963 K \times 0.3 ks)した場合には、L 組織中に存在する未焼結部の大きな空隙のサイズに、長時間焼結(1963 K \times 3.6 ks)の場合には、L 組織中の粒成長した等軸状粒子や焼結後の冷却過程で生じる熱膨張差に起因したき裂のサイズに支配され、大きく変化することを明らかにした。また、最適焼結条件($d = 3 \sim 44 \mu\text{m}$, 1963 K \times 0.3 ks)で作製した YAEC の破壊強度は 600 MPa であり、混合焼結体のそれとほぼ等しくなった。

Fig. 2 は、最適焼結条件の YAEC の破壊強度(σ)と共晶組織のラメラ間隔(λ)を両対数プロットしたものである。比較のために、一方向凝固法で作製された YAG - Al_2O_3 共晶セラミックスと HP 焼結により作製された YAEC のデータも示した。一般的に、YAG - Al_2O_3 共晶セラミックスの破壊強度はラメラ間隔に支配され、 σ と λ の間には、 $\sigma = C \lambda^{-1/2}$ (ここで C は定数)の関係が成り立つ。本研究の YAEC の破壊強度も、L 組織中の λ でプロットすると上記の関係にあてはまることが明らかになった。また、HP 焼結の YAEC の破壊強度が、本研究の YAEC より著しく低いのは、L 組織中に大きな空隙やき裂などの欠陥が存在するためである。一方、多結晶 Al_2O_3 の破壊強度(σ)、破壊靱性値(K_{IC})、粒径(d_{Al})の間には、 $K_{IC} = 1.1 \sigma (\pi d_{Al})^{1/2}$ の関係が成り立つ。Fig. 2 には、この式で計算された Al_2O_3 の破壊強度も示したが、上記の $\sigma = C \lambda^{-1/2}$ の関係に非常に良い一致を示した。以上の結果から、最適焼結条件の YAEC の破壊強度が、L 組織中のラメラ間隔(言い換えると、L 組織中の Al_2O_3 の粒径)に支配されることを明らかにした。

Fig. 3 は、YAEC の破壊強度の温度依存性を示したものである。比較のために、混合焼結体と一方向凝固法で作製された YAG - Al_2O_3 共晶セラミックスのデータも示した。測定温度の上昇とともに、混合焼結体の破壊強度が、測定温度 1000 \sim 1273 K 付近から大きく低下するのに対して、YAEC のそれは、測定温度 1273 \sim 1473 K 付近から若干低下するにとどまった。さらに、YAEC の破壊強度は、測定温度 1000 K 以上で従来の混合焼結体よりも高い値を示した(測定温度 1673 K における YAEC の破壊強度が、450 MPa で弾性的な破壊を起こすのに対して、混合焼結体のそれは、40 \sim 200 MPa で大きな塑性変形を起こす)。これは、YAEC の S 組織が、測定温度 1673 K まで粒内破壊を起こすためであると考察し、S 組織の存在頻度を高めることが、YEAC の高温強度の改善に有効であることを示した。また、YAEC の破壊強度が、測定温度 1673 K まで一方向凝固法の共晶セラミックスより高くなることを示し、これは、YAEC のラメラ間隔が、一方向凝固法の共晶セラミッ

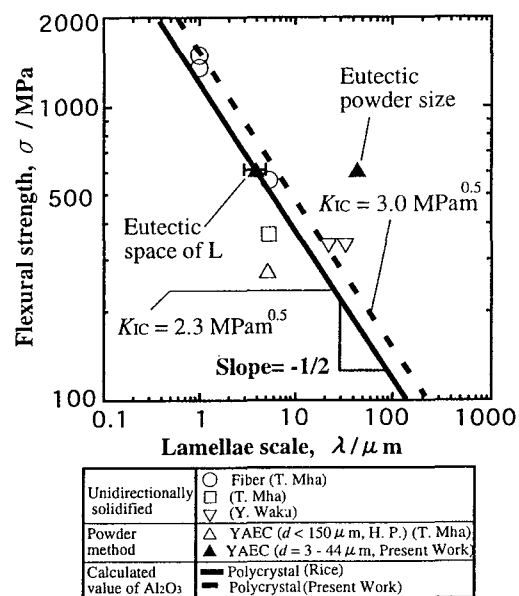


Fig. 2 Flexural strength as a function of lamellae scale for various YAG - Al_2O_3 eutectic composites.

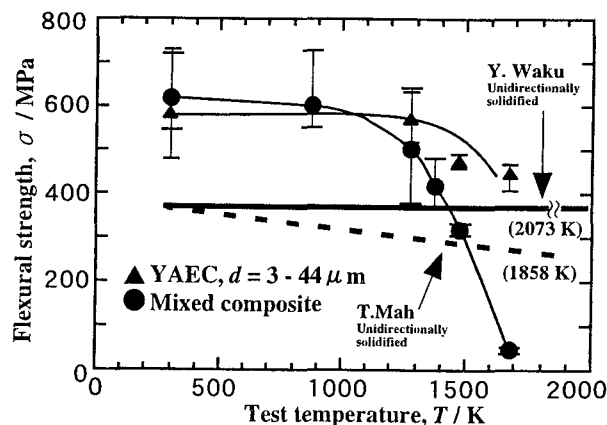


Fig. 3 Test temperature dependence of flexural strength of YAG - Al_2O_3 eutectic composite (YAEC) and mixed composite.

クスのそれより狭いためであると考察した。さらに、YAEC 中に S 組織を細かく分散させ L 組織の形成を抑えた YAEC の高温強度が、最も高い値を示すことを明らかにした。

以上の結果から、優れた室温・高温強度を有する YAEC を作製するには、YAEP の特性(粉末形状を球状にする、適当な粒度分布を与える)を改善し見掛け密度を上げ、さらに、小さな YAEP を低温短時間焼結し、L 組織の形成を抑える必要があることを示した。

第 4 章 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)– Al_2O_3 共晶焼結体(YAEC)の作製と機械的性質

(高周波溶融法で作製した共晶粉末を使用した場合について)

本章では、高周波溶融法で作製した YAG – Al_2O_3 共晶粉末(YAEPH; YAG – Al_2O_3 Eutectic Powder by High Frequency Induction Furnace)を SPS 焼結法で固化させた YAG – Al_2O_3 共晶焼結体(YAEC; YAG – Al_2O_3 Eutectic Composite by High Frequency Induction Furnace)の組織、焼結機構、機械的性質について調べ、以下のような知見を得た。

YAEC の組織が、凝固組織をほぼ維持した S 組織と、それを取り囲むように存在する等軸状粒子からなる L 組織で構成されることを示した。しかし、第 3 章の YAEC とは逆に YAEC の組織は、L 組織中の等軸状粒子の方が S 組織中の共晶組織より小さかった。これは、再結晶または拡散などにより YAEPH 間に生成した等軸状粒子が、焼結中の粒成長で共晶組織より大きくなれなかったためと考察した。YAEC の焼結機構に関しては、焼結中の加圧力と L 組織の生成が深く関与していることを明らかにした。一方、YAEC の S 組織が、室温から高温まで粒内破壊を起こすことを示し、L 組織の生成量を抑えれば、さらに YAEC の高温強度の改善が可能であることを明らかにした。

第 5 章 $GdAlO_3$ (GAP)– Al_2O_3 共晶焼結体(GAEC)の作製と機械的性質

(アーク溶融法で作製した共晶粉末を使用した場合について)

本章では、アーク溶融法で作製した GAP – Al_2O_3 共晶粉末(GAEP; GAP – Al_2O_3 Eutectic Powder)を SPS 焼結法で固化させた GAP – Al_2O_3 共晶焼結体(GAEC; GAP – Al_2O_3 Eutectic Composite)の組織、焼結機構、機械的性質について調べ、以下のような知見を得た。

Fig. 4 は、粒径 $d = 64 \sim 124 \mu m$ の GAEP を焼結した GAEC の SEM 像である。比較のために混合焼結体(Mixed Composite)とアーク溶融法で作製した共晶凝固材の SEM 像も示した。GAEC の組織が、第 3 章の YAEC と同様に、S 組織と L 組織で構成されていることが明らかになった。また、GAEP の緻密化には、焼結中の加圧力と L 組織の生成が重要であることを示した。

Fig. 5 は、最適焼結条件($d = 3 \sim 44 \mu m$, $1888 K \times 0.3 ks$)の GAEC の破壊強度(σ)を L 組織中のラメラ間隔(λ)で Fig. 2 上にプロットしたものである。比較のために、一方向凝固法で作製した GAP – Al_2O_3 共晶セラミックスのデータも示した。GAEC と一方向凝固法の GAP – Al_2O_3 共晶セラミックスの破壊強度は、第 3 章で述べた $\sigma = C \lambda^{-1/2}$ の関係にあてはまることから、L 組織中のラメラ間隔(言い換えると、L 組織中の Al_2O_3 の粒径)に支配されることが明らかになった。

Fig. 6 は、GAEC の破壊強度の温度依存性を示したものである。室温と測定温度 1673 K の GAEC の破壊強度は、それぞれ 750 MPa と 260 MPa で、混合焼結体(700 MPa と 30~50 MPa)より高くなった。さらに、測定温度 1673 K で GAEC が、弾性的な破壊を起こしたのに対して、混合焼結体は、測定温度 1573 K で大きな塑性変形を起こした。これは、GAEC 中の S 組織が、室温から高温まで粒界破壊を起こすためと考察した。また、第 3 章の YAEC に比べて高温域で GAEC の破断強度が大きく低下したのは、第 2 章で述べたように、GAP – Al_2O_3 共晶組織の耐熱温度が YAG – Al_2O_3 共晶組織のそれより低いこと、YAEC 中より GAEC 中の L 組織の生成量が多く L 組織中の等軸粒子が微細であることが原因であると考察した。

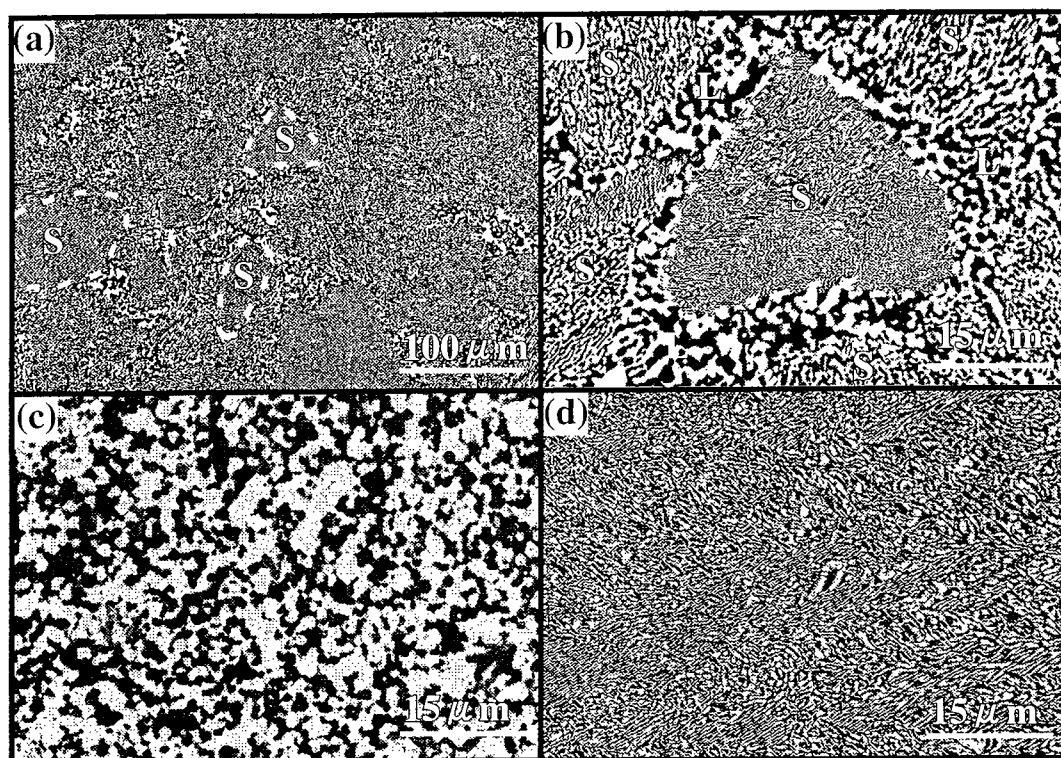


Fig. 4 SEM images of GAP - Al_2O_3 eutectic composite and mixed composite (Eutectic powder ($d = 64 - 124 \mu\text{m}$, $T_s = 1888 \text{ K}$, $t_s = 0.9 \text{ ks}$). (a) eutectic composite (low magnification), (b) eutectic composite (high magnification), (c) mixed composite, (d) eutectic composite prepared by arc discharge method.

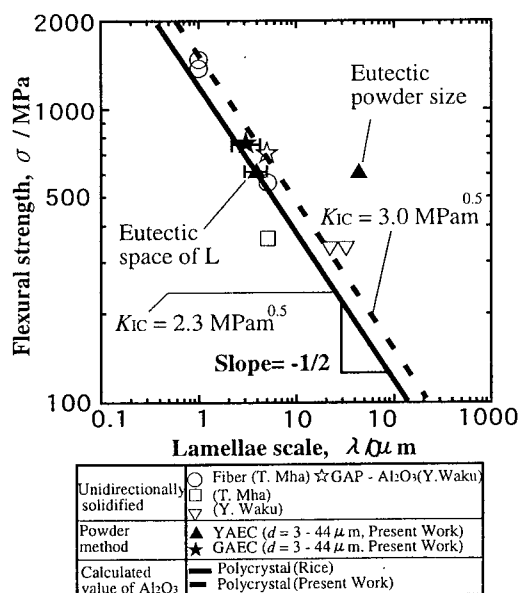


Fig. 5 Flexural strength as a function of lamellae scale for various YAG - Al_2O_3 and GAP - Al_2O_3 eutectic composites.

第 6 章 総括

本論文では、粉末焼結法と共晶組織を利用して、従来の酸化物焼結体では困難であった高温特性の改善に世界で初めて成功した。これは、共晶焼結体中に多くの低エネルギー・粒界や複雑な形状をした結晶粒(すなわち、共晶組織)が存在するためと考えられる。特に、YAG - Al_2O_3 系では、チャンピオンデータである一方向凝固法の共晶セラミックスより優れた室温・高温強度を有する YAEC の作製に成功した。さらに、本研究の手法は、極めて応用範囲が広く、熱的に安定な共晶組織を持つものであれば、それらの材料への適用も可能であり、今後の発展が期待される。

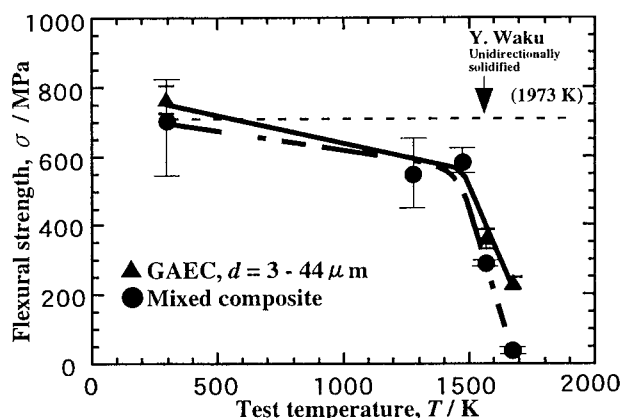


Fig. 6 Test temperature dependence of flexural strength of GAP - Al_2O_3 eutectic composite (GAEC) and mixed composite.

論文審査結果の要旨

地球環境問題・省エネルギー問題に関連して高温構造用材料の開発は重要な課題である。本論文は、高温構造用材料として期待されている酸化物共晶セラミックスと複合化やニアネットシェイプが可能な粉末焼結法を利用し、焼結体中の共晶組織の存在頻度を高くすることで、従来の酸化物焼結体では困難であった室温と高温の機械的性質の向上を図ったもので、全編 6 章からなる。

第 1 章では、緒論として本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、 $Y_2O_3 - Y_4Al_2O_9$ 、 $YAlO_3 - Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)、 $YAG - Al_2O_3$ 、 $Gd_2O_3 - Gd_4Al_2O_9$ 、 $GdAlO_3$ (GAP) - Al_2O_3 共晶凝固材をアーク溶融法と高周波溶融法で作製し、組織・機械的性質（硬度・破壊靱性値）・熱的安定性の比較を行い、 $YAG - Al_2O_3$ と $GAP - Al_2O_3$ が共晶粉末化に最も適していることを示した。

第 3 章では、アーク溶融法の $YAG - Al_2O_3$ 凝固材を粉末化(YAEP)し、YAEP を SPS(Spark Plasma Sintering)装置で焼結した共晶焼結体(YAEC)の組織・焼結機構・機械的性質（硬度・破壊靱性値・弾性率・破断強度(RT~1673K)）について調べている。YAEC の組織が、共晶組織を維持した組織(S 組織)とこれを取り囲む主に等軸状粒子からなる組織(L 組織)で構成されていることを示し、YAEC の緻密化に焼結中の加圧力と L 組織の生成が重要であることを明らかにした。室温と 1673 K における YAEC の破壊強度はそれぞれ 600 MPa と 450 MPa で、混合焼結体(600~400 MPa と 40~150 MPa)や一方向凝固法の共晶セラミックス(いずれも 350 MPa)より高いことを明らかにし、これは S 組織が 1673 K まで粒内破壊を起こすためであると考察した。さらに YAEC の機械的性質の改善には、L 組織の生成量を抑えることが最も有効であることを示した。

第 4 章では、高周波溶融法の $YAG - Al_2O_3$ 凝固材を出発材料として共晶焼結体(YAECH)を作製し、組織・焼結機構・機械的性質について調べ、S 組織が 1673 K まで粒内破壊を起こすことを示し、L 組織の生成量を抑えれば、さらに YAECH の高温強度の改善が可能であることを明らかにした。

第 5 章では、アーク溶融法の $GAP - Al_2O_3$ 凝固材を出発材料として共晶焼結体(GAEC)を作製し、組織・焼結機構・機械的性質について調べている。GAEC の組織が S 組織と L 組織で構成されていること、焼結中の加圧力と L 組織の生成が GAEC の緻密化に深く関与していること、室温と 1673 K の GAEC の破壊強度が、それぞれ 750 MPa と 260 MPa で、混合焼結体(700 MPa と 30~50 MPa)より高いことを明らかにした。

第 6 章は、総括である。

本論文は、粉末焼結法を用いた酸化物共晶焼結体の作製に世界で初めて成功し、その強度改善の知見を得たものであり、高温構造用材料の発展に大きく貢献した。特に $YAG - Al_2O_3$ 系では、チャンピオンデータである一方向凝固法の共晶セラミックスより優れた室温・高温強度を有する YAEC の作製に成功している。また本研究の手法は極めて応用範囲が広く、今後の発展が大いに期待される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。